

Japanese Patent Office

Official Gazette for Publication of Patent

Patent Application Publication No. Sho 42 (1967)-13703

Publication date: August 3, 1967

A method for producing microcapsules containing an aqueous solution.

Application number: Sho 40 (1965) - 500

Application date: January 6, 1965

Inventors: Shizuo Miyano

Tomoji Kondo

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

BEST AVAILABLE COPY

Detailed Description of the Invention

The present invention is directed to a method for producing microcapsules containing an aqueous solution. Especially, the present invention is directed to a method for including an aqueous solution into microcapsules by employing a solution of wall-forming substance in an organic solvent which is immiscible with water and employing an surface active agent.

Example 1

In 20 ml of carbon tetrachloride is added 2 g of polystyrene to give a solution. To this solution is added 6 ml of pure water, and the mixture is emulsified to give the first emulsion. Separately, 200 ml of an aqueous solution of 0.2 g of sodium salt of sulfate ester of polyoxyethylene-nonylphenylether as a surface active agent is prepared. The aqueous solution is previously warmed at 60°C, and then to the solution is added said first emulsion, and the mixture is emulsified to give the second emulsion. The temperature of the system is gradually elevated to 80°C so as to evaporate off carbon tetrachloride, whereby microcapsules of 50 to 100 μ are emerged.

Thus obtained microcapsules have no pinholes or cracks in the wall. This process gives no polystyrene ball whose center is empty or whose center is crammed with the wall-foaming agent. The polystyrene (2 g) employed is quantitatively consumed to form the microcapsule, and the yield is near 100 %. These capsules are recovered by precipitation, washing with water, centrifugation, etc., as powders.

Extent of Claim for Patent

1. A method for producing microcapsules containing hydrophilic substance, characterizing by emulsifying an aqueous solution with a solution of wall-foaming substance in a water-immiscible organic solvent, suspending thus obtained emulsion in an aqueous solution of a surface active agent, and then warming the suspension so as to evaporate off the solvent which solve the wall-foaming substance.

水性液を含むマイクロカプセルの製法

特 願 昭 40-500
出 願 日 昭 40. 1. 6
発 明 者 宮野静夫
神奈川県足柄上郡南足柄町中沼
210富士写真フイルム株式会社
内
同 近藤朝士
同 所
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
神奈川県足柄上郡南足柄町中沼
210
代 表 者 小林節太郎
代 理 人 弁理士 川出芳雄 外1名

発明の詳細な説明

本発明は水性液を含むマイクロカプセルの製法に関するもので、特に水と混和しない有機溶媒に溶かした製膜物質溶液と界面活性剤の活用により、水性液をマイクロカプセルに包みこむ方法に関するものである。

本発明の方法で製造されるマイクロカプセルの内容物となる水性液とは、純水、水溶液、水または水溶液中に固体または液体の粒子を分散した水分散液等の水を基体とする物質をさす。またマイクロカプセルとは約0.5ミクロンから200ミクロンまでの大きさのカプセルをさす。

水性液を内蔵するマイクロカプセルの製造に関してはすでに特公昭37-7730、イギリス特許第931148、952807号、アメリカ特許第3111417号、フランス特許第1362933、1362934、1362935号等がある。これらはまず水と混和しない有機溶媒の高分子物質溶液をつくり、その中に水性液を乳化分散して一次分散液をつくる方法に関するものである。ここまではいずれも共通な手法である。この一次分散液から、水性物を含むカプセルに仕上げる工程が種々考案されている。

本発明では、製膜物質を水と混和しない有機溶剤に溶かした溶液中に水性液を乳化分散して一次分散液（油中水滴型、W/O型）をつくり、これ

をさらに界面活性剤の希薄水溶液に入れて乳化分散して二次分散液（水中油滴型、O/W型）をつくり、加熱、攪拌しかくして界面活性剤の作用と、加熱による有機溶媒の蒸発作用によつて、製膜物質がおのおの水性液滴を包囲した球状のマイクロカプセルを製造する。

本発明は二次分散液の母液である水に、界面活性剤を存在させるとマイクロカプセルの生成が促進されるという発見に基づくものである。

本発明の水性液を含むマイクロカプセルの一般的製造法は、まず沸点100℃以下の、水と混和しない有機溶媒に、カプセルの壁膜となるべき製膜物質を溶解し、この溶液中に水性液を乳化分散する。これを一次分散液とよぶ。乳化分散を効果的にするために乳化剤を用いた方がよい。この一次分散液を予めさきの有機溶媒の沸点よりも30～10度低い温度に温める。

界面活性剤の希薄水溶液中に攪拌しながら加えてさらに乳化分散する。これを二次分散液とよぶ。攪拌下二次分散液の温度をさらに上昇させると水性物微小滴の周囲にあつた製膜物質溶液中の溶媒が揮発し、製膜物質が膜となつて析出し、この過程で水性物を内蔵するマイクロカプセルができあがる。必要によつてはこのカプセルを硬化、分離、乾燥することができる。

生成するカプセルの個々の大きさと壁膜の厚さは、主として一次分散液の分散の度合と、壁膜物質の使用量と粘度によつてきまる。すなわち、分散した水性液滴の粘度が小さい程小さいカプセルとなり、製膜物質の使用量と粘度が高い程厚い壁膜のカプセルとなる。

かくして約200μから0.5μの大きさまでのカプセルを自由につくることができる。

本発明に用いられる素材について述べる。

マイクロカプセルの壁膜となる製膜物質としては、水と混和しない有機溶媒に可溶なたいていのポリマーを使用することができる。たとえば、オレフィン、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエステル、ビニルエーテル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等や、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルおよびこれらの誘導体等のビニルまたはビニリデン化合物をモノマーとした重合体あるいは共重合体

またポリカーボネート、ポリスルホネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリアミド等の縮合系重合体、さらに天然ゴム、塩化ゴム、セルロース誘導体等の天然高分子またはその加工物が用いられる。

なお、アクリル酸重合体、メタアクリル酸重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の酸性重合体や、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール等の塩基性重合体を用い得る。このときは二次乳化液の母液である界面活性剤水溶液のpHを調節する必要がある。カプセルに内蔵される水性液が酸またはアルカリのときは、かかる物質に抵抗性を有する壁膜物質、例えばポリステレン、ポリエチレンなどを選ぶ必要がある。

製膜物質の溶媒となり、しかも水と混和しない有機溶媒としては、本発明のマイクロカプセル製造法が、水中で加熱により有機溶媒を揮発させる工程が必要なので、常圧で水の沸点100℃よりは低い沸点を有するものが好都合である。かかるものとして、エチレンクロライド(Bp83℃)、メチレンクロライド(40℃)、四塩化炭素(76℃)、塩化エチレン(47℃、24℃)、クロロホルム(61℃)等のハロゲン化炭化水素や、エーテル類、またはマルヘキサン(69℃)シクロヘキサン(80℃)、石油エーテル(40~75℃)、ベンゼン(80℃)等の炭化水素を単独にまたは混合して用いることができる。二次分散液中のかかる溶媒の揮発を効果的にするために、有機溶媒の沸点近くまでの昇温と攪拌が望ましい。

上記の一次分散液(W/O型)をさらに分散してカプセルを成形する分散媒として、界面活性剤水溶液を用い、W/O型を転相させることなく、微小水滴の周囲に油相が包囲された形を一油滴単位として、これを水中に分散して安定なO/W型の二次分散液をつくり、これを処理してマイクロカプセルをつくるのが本発明の特徴である。

周知のごとく、界面活性剤は同一分子中に疎水グループと親水グループがあり、それが一分子の中で局在しているのが特徴で、いわゆる両親媒性物質とよばれるものであり、一般にアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性等に分類される。本発明に使用し得る界面活性剤は広範な種類を用いることが可能であり、特にイオン性のものはよい結果を与える。

すなわち粒子の大きさのそろつたものを得ることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキ

ルフェニルエーテルの硫酸エステルナトリウム塩、ロート油、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキリン酸エステルのアルカリ金属塩等のアニオン性が用いられる。カルボン酸基を有するものは大きい粒子を得るのには便利であるが、小さい粒子を製造する場合は使いにくい。また、長鎖アルキルの四級アンモニウム塩、長鎖アルキルのピリジニウム塩、長鎖アルキルアミンの酢酸塩等のカチオン性のものも利用できる。また、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、しよ糖脂肪酸エステル、アルコキシポリエチレングリコール等のノニオン性のものも用いることができる。またN-アルキル-N,N-ジポリオキシエチル-2-ベタイン、2-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルのアルカリ金属塩等の両性のものも用いることができる。

界面活性剤の選択で注意を要することを述べる。一次分散液すなわち、製膜物質の有機溶媒溶液中に水性液を乳化分散した分散液を効率よく製造するためには乳化剤を必要とし、ここにも界面活性剤を用いるのがよい結果を与える。このために、界面活性剤のうち水溶性のものを水性液中に、あるいは油溶性のものを有機溶媒中に溶かして用いることができる。

二次分散母液の界面活性剤としてイオン性のものを用いる時一次分散液の製法にそれと反対荷電を有するイオン性のものを用いることは不可能である。

本発明で使用する各素材の使用量について述べれば、製膜物質の有機溶媒溶液はその溶解度により約1%~40%の濃度範囲のものをを用いることができるが、粘度や分散速度から考えて5~20%の範囲がよい。乳化分散する水性液の量は製膜物質量の約0.1~5倍の範囲を用いることができるが、良好な膜質のカプセルをつくるには、0.5~3倍の範囲がもつとも好ましい。カプセル成形母液すなわち二次分散液母液となる界面活性剤水溶液の濃度は0.05~1%前後がよい。また、二次分散液の量は製膜物質溶液の5~50倍が適当である。しかしこの量は結果にあまり影響を与えない。水性液としては、純水や塩類、酸、アルカリ、有機物質等の水溶液あるいはこれら微粉末の懸濁液や乳化物を選ぶことができる。

本発明の水性液を含むマイクロカプセルの用途例

を述べれば水溶性接着剤をカプセルに封入して感圧性接着物質として使用したり、酸、アルカリ、現像薬、硬膜試薬その他一般写真用水溶性試薬を封入したカプセルを製造してリプログラフィーの簡易化に利用したり、三原色封入カプセルにより単層カラー写真乳剤の製造等に用いることができる。

実施例 1

2gのポリスチレンを20mlの四塩化炭素に溶解し、この溶液の中に6mlの純水を乳化分散する（一次分散液）。次に界面活性剤として0.2gのポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルの硫酸エステルナトリウム塩を含む200mlの水を用意し、これを予め60℃に温めておき、攪拌下一次分散液を注加して分散する（二次分散液）。系の温度を徐々に80℃まであげて四塩化炭素を蒸発させると50～100μのミクロカプセルが生成する。

これらは壁膜にピンホールや亀裂が全くないのである。また中空のポリスチレン球やポリスチレンだけの球になることもなく、2gのポリスチレンが定量的にミクロカプセルの形成に使用され収率100%に近いものであつた。このカプセルは沈降、水洗、遠心分離により取り出し、粉末状のものとすることができる。

実施例 2

実施例1の界面活性剤に代えて、0.25gのドデシルトリメチルアンモニウムの塩化物を用いる。

実施例1と同様なミクロカプセルが得られる。

実施例 3

実施例1の界面活性剤に代えて、0.18gのポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを用いる。

実施例1と同様なミクロカプセルが得られる。

実施例 4

実施例1の界面活性剤に代えて、0.3gの2-ヘキシル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステルのナトリウム塩を用いる。

実施例1と同様なミクロカプセルが得られる。

実施例 5

2.3gのポリスチレンを20mlの四塩化炭素に溶解した溶液に、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム微量を含む生理食塩水6mlを乳化分散する。次に界面活性剤として、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルブチルスルホン酸ナトリウム0.2gを含み、60℃に加熱した水溶液200ml中に上記分散物を注加、攪拌し

て乳化分散する。温度を徐々に80℃にあげると、ミクロカプセルが生成する。その粒度分布は10～30μの幅ではあるが、大部分が20μの径を有して、大きさのよく揃つたものでありかつピンホールの認められないミクロカプセルであつた。

実施例 6

実施例5において乳化剤としてソルビタンモノラウレート（アトラス社：スパン20）0.05gを四塩化炭素に溶解して用い、生理食塩水の代りに5%クエン酸ナトリウムを用いる。

実施例5と同様なクエン酸ナトリウムを封入したカプセルが得られる。

実施例 7

2gのポリスチレンを20mlのメチレンクロライドにとかし、0.5gの尿素を含む6mlの水溶液を乳化分散する。25℃、0.1%のポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルの硫酸エステルのナトリウム塩を含む200mlの水に一次分散物を、攪拌により分散する。温度を徐々に40℃にあげる。尿素を含むカプセルが生成する。

実施例 8

2gの天然ゴムを、0.05gのソルビタントリオレートを含む20mlのグリノインにとかし、この溶液に0.1Nカセイソーダ6mlを乳化分散する。0.25gのロート油を含む200mlの水（40℃）に一次分散物を乳化分散する。温度を徐々に70℃にあげるとアルカリを含むカプセルが生成する。

実施例 9

実施例8の天然ゴム-グリノイン溶液に代えてポリエチレン-四塩化炭素溶液を用いる。

実施例8と同様なカプセルが得られる。

実施例 10

2.5gのスチレン-ブタジエンコポリマーを0.04gのソルビタンモノオレートを含む20mlのベンゼンに溶かし、このなかに3%グルタミン酸ナトリウム水溶液7mlを乳化分散する。0.25gのポリオキシエチレンドデシルフエニルエーテルの硫酸エステルのナトリウム塩を含む60℃の水中に一次分散液を乳化分散し温度を80℃にあげてアミノ酸入りのカプセルをつくる。

実施例 11

実施例10においてスチレン-ブタジエンコポリマーに代えてエチルセルロースを用いる。

実施例10と同様なカプセルが得られる。

実施例 12

実施例10においてスチレン-ブタジエンコボ

リマーに代えて三酢酸纖維素を用いる。

実施例10と同様なカプセルが得られる。

実施例 13

実施例10においてステレン-ブタジエンコポリマーに代えて二酢酸纖維素を用いる。

実施例10と同様なカプセルが得られる。

実施例 14

実施例10においてステレン-ブタジエンコポリマーに代えて酢酸ビニル-エチレンコポリマーを用い、またポリオキシエチレンドデシルフエニ

ルエーテルの硫酸エステルナトリウム塩に代えてポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを用いる。

実施例10と同様なカプセルが得られる。

特許請求の範囲

1 水と混和しない有機溶媒を用いた製膜物質溶液に水性液を乳化分散し、これをさらに界面活性剤水溶液に分散した後これを加温することによつて製膜物質の溶剤を蒸発させることを特徴とする水性物質を含むマイクロカプセルの製法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.